

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200610131694.8

[51] Int. Cl.

C07B 63/00 (2006.01)

C07C 67/58 (2006.01)

C07C 29/86 (2006.01)

C07C 31/08 (2006.01)

C07C 69/14 (2006.01)

[43] 公开日 2007年5月16日

[11] 公开号 CN 1962571A

[22] 申请日 2006.11.30

[21] 申请号 200610131694.8

[71] 申请人 中国科学院长春应用化学研究所

地址 130022 吉林省长春市人民大街 5625 号

[72] 发明人 陈 继 邓岳锋 张冬丽

[74] 专利代理机构 长春科宇专利代理有限责任公司

代理人 马守忠

权利要求书 1 页 说明书 6 页 附图 1 页

[54] 发明名称

离子液体萃取分离乙酸乙酯 - 乙醇体系的方法

[57] 摘要

本发明涉及离子液体萃取分离乙酸乙酯 - 乙醇体系的工艺。离子液体具有溶解乙酸乙酯中的乙醇并与乙酸乙酯分层的特性，乙醇在离子液体相和乙酸乙酯相的分配比可以达到 10，可以得到 99% 以上的乙酸乙酯。离子液体几乎无蒸汽压，可以使用简单的蒸发再生。本发明具有工艺简单，可以多级组合，不腐蚀设备，能耗低和环境友好等优点。

1. 离子液体萃取分离乙酸乙酯-乙醇体系的方法，其特征在于，步骤和条件如下：

(1)将乙酸乙酯-乙醇的二元体系与等体积的离子液体，搅拌使其混合均匀，静置形成上相乙酸乙酯相和下相离子液体相；其中，乙醇占乙酸乙酯-乙醇的二元体系的摩尔分数为0.01-0.40；

(2)分离出两相：将乙酸乙酯相利用旋转蒸发仪蒸出纯乙酸乙酯，该旋转蒸发仪剩余为回收的离子液体，可循环利用；将离子液体相利用旋转蒸发仪蒸出乙醇和乙酸乙酯，该旋转蒸发仪剩余为回收的离子液体，可循环利用；

所述离子液体是咪唑盐，阴离子部分是氯离子或溴离子。

2. 如权利要求1所述的离子液体萃取分离乙酸乙酯-乙醇体系的方法，其特征在于，采用多级萃取的方式，还可以有步骤(3)：将步骤(2)的乙酸乙酯相蒸发出的乙酸乙酯再加入离子液体，其技术条件同步骤(1)。

3. 如权利要求1或2所述的离子液体萃取分离乙酸乙酯-乙醇体系的方法，其特征在于，所述离子液体采用氯化1-烯丙基-3-甲基咪唑盐([AMIM]Cl)、溴化1-烯丙基-3-甲基咪唑盐([AMIM]Br)、氯化1-丁基-3-甲基咪唑盐([C₄mimCl])、氯化1-己基-3-甲基咪唑盐([C₆mimCl])、溴化1-己基-3-甲基咪唑盐([C₆mimBr])或氯化1-辛基-3-甲基咪唑盐([C₈mimCl])的一种，两种或两种以上的离子液体混合物。

离子液体萃取分离乙酸乙酯-乙醇体系的方法

技术领域

本发明涉及离子液体萃取分离乙酸乙酯-乙醇体系的方法。

背景技术

乙酸乙酯是一种重要的精细化工原料，在香料、医药、油漆、涂料及粘合剂等领域有着广泛的应用。近年来乙酸乙酯在国内外的应用增长较快，随着国内涂料、粘合剂产品环保要求的进一步提高，乙酸乙酯作为无毒溶剂，其应用得到广泛的重视，因此将进一步推动乙酸乙酯的市场增长。2004年，我国乙酸乙酯总耗量在28.4万吨，然而我国乙酸乙酯的生产企业总生产能力27万吨，预计在2010年以前乙酸乙酯的需求将迅速增大。

在生产乙酸乙酯的工业过程中，现在采用乙醇和乙酸直接酯化法和乙醇催化法等生产方法，都涉及到乙酸乙酯和乙醇的分离。传统的分离过程采用共沸精馏工艺脱醇，由于乙酸乙酯-乙醇二元共沸体系的特点，整个工艺复杂，生产过程中能耗高，而且很难得到高纯度的乙酸乙酯。清华大学雷良恒等（CN1020896C）开发了加盐萃取乙酸乙酯相中的乙醇，降低乙酸乙酯相中的含水量，但盐的加入带来设备腐蚀和盐的回收能耗高的问题；蒋毅等（CN1210851A）公开了用C₂-C₄多元醇萃取乙酸乙酯中的乙醇和张志刚等（化工学报，2004，55（2），226）提出利用DMSO+DMF混合溶剂萃取分离乙醇，分离效果较好，但引入了有机挥发性溶剂，造成环境污染问题。专利（WO2001046117）公开了利用膜分离装置，除去乙醇得到纯乙酸乙酯，但是这种方法膜再生困难，不适宜工业化生产。

离子液体是由有机阳离子和无机或有机阴离子构成的、在室温或室温附近温度下呈液态的盐类，由于具有的优良溶剂性能、强极性能、几乎不挥发等优点，而受到广泛关注，应用在化学合成、电化学、萃取分离、材料制备等诸多领域的应用日益为世人所关注。中国专利（CN1524006A，CN1635982A）公开了利用离子液体分离共沸混合物如：水、醇、酮、呋喃、有机酸、烯烃、烷烃、

醛等混合体系，证明该法优于普通的萃取精馏。而到目前为止，还没有有关离子液体为萃取剂分离乙酸乙酯-乙醇的体系的报道。

发明内容

本发明的目的在于克服现有的萃取提纯乙酸乙酯工艺过程中的生产能耗高，精馏工艺复杂，设备腐蚀和引入有机挥发性物质的缺点，提出利用离子液体萃取提纯乙酸乙酯-乙醇体系的方法。离子液体具有溶解乙酸乙酯中的乙醇并与乙酸乙酯分层的特性，乙醇在离子液体相和乙酸乙酯相的分配比可以达到10，将乙酸乙酯相再经过精馏，可以得到99%以上的乙酸乙酯。

本发明涉及离子液体萃取分离乙酸乙酯-乙醇体系的方法，其步骤和条件如下：

(1)将乙酸乙酯-乙醇的二元体系与等体积的离子液体，搅拌使其混合均匀，静置形成上相乙酸乙酯相和下相离子液体相；其中，乙醇占乙酸乙酯-乙醇的二元体系的摩尔分数为0.01-0.40。

(2)分离出两相：将乙酸乙酯相利用旋转蒸发仪蒸出纯乙酸乙酯，该旋转蒸发仪剩余为回收的离子液体，可循环利用；将离子液体相利用旋转蒸发仪蒸出乙醇和乙酸乙酯，该旋转蒸发仪剩余为回收的离子液体，可循环利用。

(3)还可以将步骤(2)乙酸乙酯相蒸发出的乙酸乙酯再加入离子液体，其技术条件同步骤(1)，采用多级萃取的方式，提高乙酸乙酯的纯度。

本发明所述离子液体是咪唑盐，阴离子部分是氯离子或溴离子。优先采用氯化 1-烯丙基-3-甲基咪唑盐 ([AMIM]Cl)、溴化 1-烯丙基-3-甲基咪唑盐 ([AMIM]Br)、氯化 1-丁基-3-甲基咪唑盐 ([C₄mimCl])、氯化 1-己基-3-甲基咪唑盐 ([C₆mimCl])、溴化 1-己基-3-甲基咪唑盐 ([C₆mimBr]) 或氯化 1-辛基-3-甲基咪唑盐 ([C₈mimCl])。所述离子液体可采用上述一种，两种或两种以上的离子液体混合物。

本发明的有益效果：

1. 离子液体比传统萃取剂选择性更高，乙醇在离子液体相和乙酸乙酯相的分配比可以达到 10，乙酸乙酯的纯度可以达到 99%以上。

2. 由于离子液体几乎无蒸汽压，可以使用简单的蒸发再生，并可以循环使用。

3. 该工艺简单，具有不腐蚀设备，能耗低和环境友好等优点。
4. 该工艺可以采用多级萃取分离工艺，提高乙酸乙酯的纯度。

附图说明

图 1 $[\text{C}_n\text{mim}]\text{Cl}$ ($n=4,6,8$)-乙酸乙酯-乙醇体系相图。

图 1 中，曲线 1、2、3 分别为 $[\text{C}_8\text{mimCl}]$ 、 $[\text{C}_6\text{mimCl}]$ 、 $[\text{C}_4\text{mimCl}]$ -乙酸乙酯-乙醇的双节线。双节线左边的区域为双相区，即离子液体相和乙酸乙酯相；双节线右边的区域为均相区。利用离子液体萃取乙酸乙酯-乙醇体系中乙醇时，选择和调节各组分的浓度，使其位于双节线的左边，并使其分配比和选择性更高。由图中我们可以看出，随着离子液体中有机碳链长度的增加， $[\text{C}_8\text{mimCl}]$ 的双相区小于 $[\text{C}_4\text{mimCl}]$ 。

图 2 离子液体萃取分离乙酸乙酯-乙醇体系工艺流程图。

图 2 中，1 为混合器，2 为乙酸乙酯旋转蒸发仪，3 为离子液体旋转蒸发仪，A 为离子液体，B 为纯乙酸乙酯，C 和 E 为回收的离子液体，D 和 F 为乙醇和乙酸乙酯的混合物

具体实施方式

实施例 1: $[\text{AMIM}]\text{Cl}$ 萃取分离乙酸乙酯-乙醇体系

(1) 将乙酸乙酯-乙醇的二元体系与等体积的离子液体，搅拌使其混合均匀，静置形成上相乙酸乙酯相和下相离子液体相，乙醇占二元体系的摩尔分数为 0.01-0.40。

(2) 分离出两相，将乙酸乙酯相利用旋转蒸发仪蒸出纯乙酸乙酯，该旋转蒸发仪剩余为回收的离子液体，可循环利用；将离子液体相利用旋转蒸发仪蒸出乙醇和乙酸乙酯，该旋转蒸发仪剩余为回收的离子液体，可循环利用。

(3) 还可以将步骤 (2) 乙酸乙酯相蒸发出的乙酸乙酯再加入分液漏斗中，再加入离子液体，其技术条件同步骤 (1)，采用多级萃取的方式，提高乙酸乙酯的纯度。

利用高效液相色谱（检测器为示差检测器）测定离子液体相和乙酸乙酯相乙醇和乙酸乙酯的含量，分配比 (β) 和选择系数 (S) 通过公式 (1) 和公式 (2)

$$\beta = \frac{x_2^{\text{II}}}{x_2^{\text{I}}} \quad \text{公式 (1)}$$

$$S = \frac{x_1^I x_2^{II}}{x_1^{II} x_2^I} \quad \text{公式 (2)}$$

计算，式中x代表摩尔分数，1和2代表乙酸乙酯和乙醇，I和II代表乙酸乙酯相和离子液体相，结果列于表1。

表1 [AMIM]Cl萃取分离乙酸乙酯-乙醇体系的分配比和选择系数

乙醇（摩尔分数）	乙酸乙酯（摩尔分数）	β	S
0.0172	0.9828	11.63	48.56
0.1199	0.8801	6.30	42.79
0.1969	0.8031	5.84	30.22
0.2274	0.7726	7.82	33.33
0.3329	0.6671	7.47	12.84
0.3911	0.6089	7.93	8.07

由表1可见，随着乙醇摩尔分数的增加，乙醇的分配比先增大后降低，选择系数都呈下降趋势，但当乙醇的摩尔分数为0.3911时，即乙酸乙酯的纯度为74%，利用离子液体萃取分离后，乙醇的分配比为7.93，选择性为8.07，将乙酸乙酯相经过蒸馏，得到乙酸乙酯的纯度达到93%。同时说明，为了提高乙酸乙酯的纯度，可以采取二级离子液体萃取工艺，得到乙酸乙酯的纯度达到99%以上。

实施例2：[AMIM]Br萃取分离乙酸乙酯-乙醇体系

按照实施例1的方法，但加入的乙醇占二元体系的摩尔分数分别为0.1064、0.1571、0.2362、0.2942，加入的离子液体为[AMIM]Br，乙醇的分配比和选择系数结果列于表2。

表2 [AMIM]Br萃取分离乙酸乙酯-乙醇体系的分配比和选择系数

乙醇（摩尔分数）	乙酸乙酯（摩尔分数）	β	S
0.1064	0.8936	3.75	17.88
0.1571	0.8429	6.49	25.94
0.2362	0.7638	5.95	13.74
0.2942	0.7058	5.41	10.51

由表2可见，随着乙醇摩尔分数的增加，乙醇的分配比和选择系数与实

施例 1 有相同的规律。当乙醇摩尔分数相同时, [AMIM]Cl 比 [AMIM]Br 具有较高的分配比和选择系数。

实施例 3: [C₄mim]Cl 萃取分离乙酸乙酯-乙醇体系

按照实施例 1 的方法,但加入的乙醇占二元体系的摩尔分数分别为 0.0828、0.1622、0.2971、0.3285、0.4011,加入的离子液体为[C₄mim]Cl,乙醇的分配比和选择系数结果列于表 3。

表3 [C₄mim]Cl萃取分离乙酸乙酯-乙醇体系的分配比和选择系数

乙醇 (摩尔分数)	乙酸乙酯 (摩尔分数)	β	S
0.0828	0.9172	10.87	16.58
0.1622	0.8378	12.35	15.15
0.2971	0.7029	23.81	12.05
0.3285	0.6715	30.30	12.74
0.4011	0.5989	45.45	2.49

由表 3 可见,随着乙醇摩尔分数的增加,乙醇的分配比呈增加趋势,但选择系数呈降低趋势,当乙醇的摩尔分数为 0.4011 时,乙醇的分配比达到 45.45,选择系数为 2.49。[C₄mim]Cl 萃取体系的乙醇的摩尔分数范围小于 0.4。

实施例 4: [C₆mim]Cl 萃取分离乙酸乙酯-乙醇体系

按照实施例 1 的方法,但加入的乙醇占二元体系的摩尔分数分别为 0.0876、0.1477、0.2009、0.2641,加入的离子液体为[C₆mim]Cl,乙醇的分配比和选择系数结果列于表 4。

表4 [C₆mim]Cl萃取分离乙酸乙酯-乙醇体系的分配比和选择系数

乙醇 (摩尔分数)	乙酸乙酯 (摩尔分数)	β	S
0.0876	0.9124	2.89	3.96
0.1477	0.8523	5.15	5.68
0.2009	0.7991	8.52	4.51
0.2641	0.7359	13.18	3.04

由表 4 可见,随着乙醇摩尔分数的增加,乙醇的分配比呈增加趋势,但选择系数呈降低趋势,当乙醇的摩尔分数为 0.2641 时,乙醇的分配比达到 13.18,选择系数为 3.04。[C₆mim]Cl 萃取体系的乙醇的摩尔分数范围小于 0.3。

实施例 5: [C₈mim]Cl 萃取分离乙酸乙酯-乙醇体系

按照实施例 1 的方法,但加入的乙醇占二元体系的摩尔分数分别为 0.0412、0.0654、0.0900,加入的离子液体为[C₈mim]Cl,乙醇的分配比和选择系数结果列于表 5。

表5 [C₈mim]Cl萃取分离乙酸乙酯-乙醇体系的分配比和选择系数

乙醇 (摩尔分数)	乙酸乙酯 (摩尔分数)	β	S
0.0412	0.9588	9.71	4.09
0.0654	0.9346	17.86	4.70
0.0900	0.9100	35.21	4.39

由表 5 可见,随着乙醇摩尔分数的增加,乙醇的分配比呈增加趋势,但选择系数呈降低趋势,当乙醇的摩尔分数为 0.0900 时,乙醇的分配比达到 35.21,选择系数为 4.39。[C₈mim]Cl 萃取体系的乙醇的摩尔分数范围小于 0.1。

实施例 6: [AMIM]Cl 和[C₈mim]Cl 混合萃取分离乙酸乙酯-乙醇体系

按照实施例 1 的方法,但加入的乙醇占二元体系的摩尔分数分别为 0.0158、0.1180、0.1922,加入的离子液体 [AMIM]Cl 和[C₈mim]Cl 各 1mL,乙醇的分配比和选择系数结果列于表 6。

表6 [AMIM]Cl 和[C₈mim]Cl萃取分离乙酸乙酯-乙醇体系的分配比和选择系数

乙醇 (摩尔分数)	乙酸乙酯 (摩尔分数)	β	S
0.0158	0.9842	4.39	13.08
0.1180	0.8820	9.33	17.09
0.1922	0.8078	12.63	12.41

[AMIM]Cl 对乙醇的选择系数高,但是粘度较大,而[C₈mim]Cl 对乙醇有高的分配系数,但是选择系数较低,将这两种离子液体混合使用,克服了各种的缺点,使其对乙醇具有高的分配系数和选择系数。

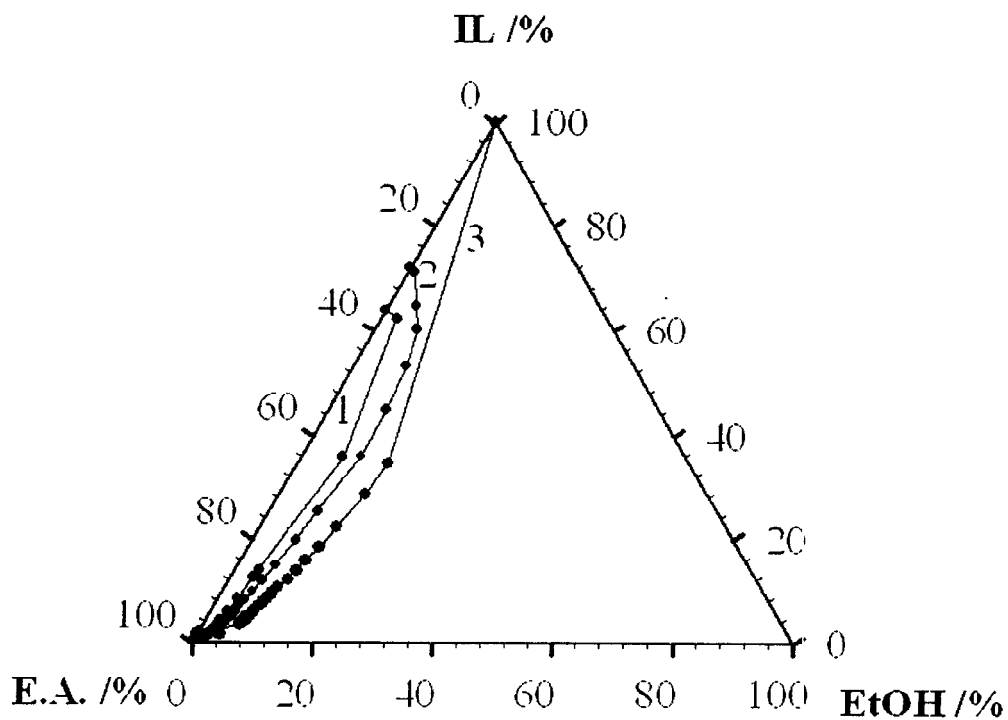


图 1

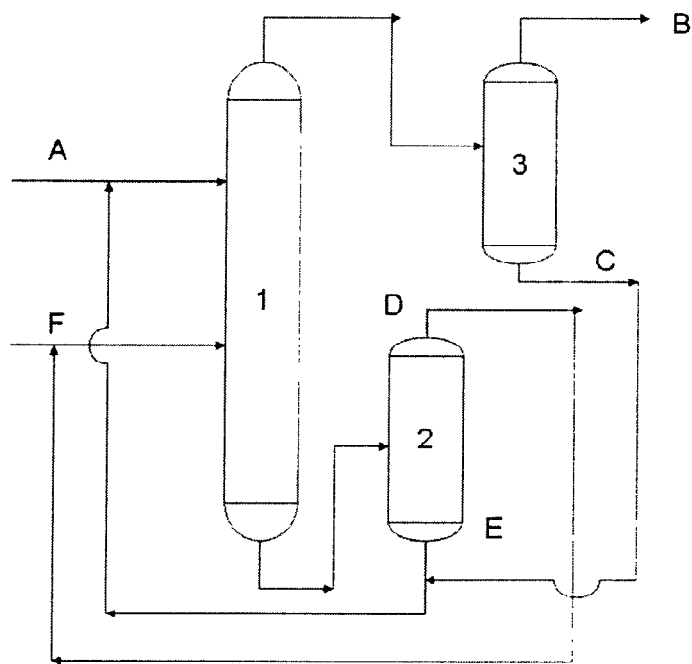


图 2